

**19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

**Offenlegungsschrift**  
**DE 199 37 623 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**F 25 J 1/00**

② Aktenzeichen: 199 37 623.9  
 ② Anmeldetag: 10. 8. 1999  
 ④ Offenlegungstag: 15. 2. 2001

DE 199 37 623 A1

**(71) Anmelder:**  
Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE; Den norske stats  
oljeselskap a.s, Stavanger, NO

**(74) Vertreter:**  
Kasseckert, R., Dipl.-Phys.Univ., Pat.-Anw., 82041  
Oberhaching

**(72) Erfinder:**  
Stockmann, Rudolf, Dipl.-Ing., 86807 Buchloe, DE;  
Paurola, Pennti, Hafersfiord, NO

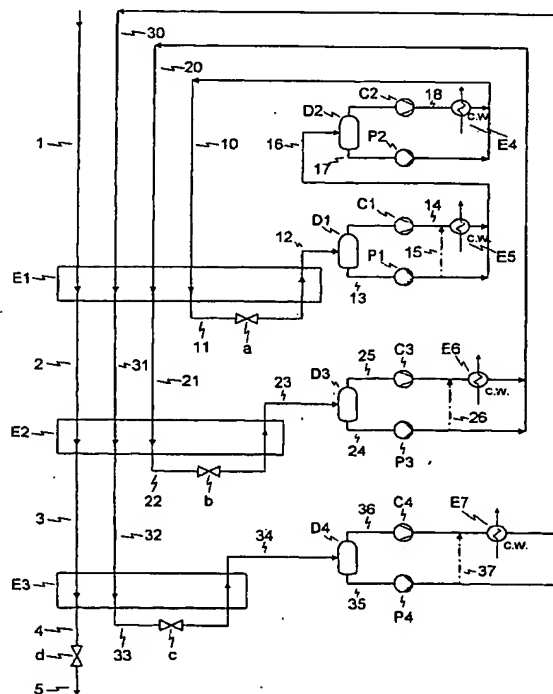
⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 197 16 415 C1  
DE 30 46 549 C2

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes

57) Es wird ein Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes, insbesondere eines Erdgas-Stromes, durch indirekten Wärmetausch mit wenigstens einem Kältemittelgemischkreislauf beschrieben. Erfindungsgemäß liegt das Kältemittelgemisch vor der Verdichtung als 2-Phasen-Strom vor. Die Auftrennung des 2-Phasen-Stromes in einen gasförmigen und in einen flüssigen Strom erfolgt vorzugsweise mittels eines Abscheiders und/oder einer Trennkolonne. Hierbei kann der Flüssiganteil des 2-Phasen-Stromes bis zu 15% betragen.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes, insbesondere eines Erdgas-Stromes, durch indirekten Wärmetausch mit wenigstens einem Kältemittelgemischkreislauf.

Auf möglicherweise notwendige Vorbehandlungsschritte des Kohlenwasserstoffreichen Stromes vor der Verflüssigung, wie z. B. Sauerogas- und/oder Quecksilber-Entfernung, Entfernung von aromatischen Komponenten, etc., die nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, wird im folgenden nicht näher eingegangen werden.

Heutzutage werden die meisten Baseload-LNG-Anlagen als sog. Dual-Flow Refrigeration-Prozesse ausgelegt. Hierbei wird die für die Verflüssigung des Kohlenwasserstoffreichen Stromes bzw. des Erdgases benötigte Kälteenergie mittels zweier separater Kältemittelgemischkreisläufe, die zu einer Kältemittelgemischkreislaufkaskade geschaltet sind, bereitgestellt. Ein derartiges Verflüssigungsverfahren ist z. B. aus der GB-PS 895 094 bekannt.

Des weiteren sind Verflüssigungsverfahren bekannt, bei denen die für die Verflüssigung benötigte Kälteenergie mittels einer Kältemittel- oder einer Kältemittelgemischkreislaufkaskade, wie sie beispielsweise aus der DE-PS 197 16 415 bekannt ist, bereitgestellt wird.

Bei derartigen Verfahren wird das dem oder den Verdichtern zugeführte Kältemittel und/oder Kältemittelgemisch jedoch überhitzt – in einer Größenordnung von 5 bis 20°C –, da nur so gewährleistet werden kann, daß keine Flüssigkeit in die Verdichter – was zu Beschädigungen an diesen führen würde – gelangt. Das Überhitzen des Kältemittels und/oder Kältemittelgemisches hat jedoch einen erhöhten Bedarf an Wärmetauscherfläche zur Folge, woraus eine Verteuerung der benötigten Wärmetauscher resultiert. Ferner wird dadurch der spezifische Energieverbrauch des Verflüssigungsprozesses erhöht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes, insbesondere eines Erdgas-Stromes, anzugeben, bei dem der Bedarf an Wärmetauscherfläche sowie der spezifische Energieverbrauch des Verflüssigungsprozesses verringert werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Kältemittelgemisch vor der Verdichtung als 2-Phasen-Strom vorliegt.

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahrensweisen wird nunmehr auf eine Überhitzung des Kältemittelgemisches vor der Verdichtung bewußt verzichtet, so daß das Kältemittelgemisch als 2-Phasen-Strom vorliegt. Die benötigte Wärmetauscherfläche kann dadurch verringert werden. Zudem wird der spezifische Energieverbrauch des Verflüssigungsprozesses erniedrigt.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Gasphase dieses 2-Phasen-Stromes verdichtet, während die Flüssigphase des 2-Phasen-Stromes gepumpt wird. Anschließend werden beide Ströme wieder zusammengeführt.

Neben den bisher benötigten Verdichtern werden nunmehr zwar auch Pumpen erforderlich, der mit ihnen verbundene Mehraufwand ist jedoch angesichts der mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise einhergehenden Vorteile gerechtfertigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes weiterbildend wird vorgeschlagen, daß die Auftrennung des 2-Phasen-Stromes in einen gasförmigen und in einen flüssigen Strom mittels eines Abscheiders und/oder einer Trennkolonne erfolgt.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, wenn der Flüssig-

anteil des 2-Phasen-Stromes nicht mehr als 15% beträgt.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes ist dadurch gekennzeichnet, daß der verdichtete, gasförmige Strom abgekühlt und der gepumpte, flüssige Strom dem verdichteten, gasförmigen Strom vor oder nach der Abkühlung zugemischt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie weitere Ausgestaltungen desselben seien anhand des in der Figur dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Dieses zeigt einen Erdgas-Verflüssigungsprozeß, wobei der erste der drei Kältemittelgemischkreisläufe – der sog. Precooling Refrigerant Cycle (PRC) – der Kühlung und der partiellen oder gänzlichen Kondensation der für die Verflüssigung und für die Unterkühlung benötigten Kältemittelgemische sowie der Vorkühlung des Kohlenwasserstoff-reichen Stromes dient. Der zweite Kältemittelgemischkreislauf – der sog. Liquefaction Refrigerant Cycle (LRC) – dient der partiellen oder gänzlichen Kondensation des für die Unterkühlung benötigten Kältemittelgemisches und der Kondensation des Kohlenwasserstoff-reichen Stromes. Der dritte Kältemittelgemischkreislauf – der sog. Subcooling Refrigerant Cycle (SRC) – dient der notwendigen Unterkühlung des verflüssigten Kohlenwasserstoff-reichen Stromes und der Unterkühlung des SRC-Kältemittelgemischkreislaufes selbst.

Ein gegebenenfalls vorbehandelter Erdgasstrom, der eine Temperatur zwischen 8 und 30°C und einen Druck zwischen 30 und 70 bar aufweist, wird über Leitung 1 einem ersten Wärmetauscher E1 zugeführt. In diesem wird der Erdgasstrom abgekühlt und verläßt den Wärmetauscher E1 über Leitung 2 mit einer Temperatur zwischen –35 und –45°C. Das Kältemittel dieses sog. SRC-Kältemittelgemischkreislaufes wird dem Wärmetauscher E1 über die Leitung 30 mit einer Temperatur zwischen –5 und 15°C und einem Druck zwischen 30 und 60 bar zugeführt und ebenfalls auf eine Temperatur zwischen –35 und –45°C abgekühlt, bevor es den Wärmetauscher E1 über die Leitung 31 verläßt.

Die Abkühlung der genannten Verfahrensströme erfolgt gegen den sog. PRC-Kältemittelgemischkreislauf, wobei das Kältemittelgemisch dieses Kreislaufes in einem Druckbereich zwischen 1,2 und 6 bar verdampft wird.

Das Kältemittel des sog. LRC-Kältemittelgemischkreislaufes wird dem Wärmetauscher E1 über die Leitung 20 mit einer Temperatur von 6 bis 30°C und einem Druck von 15 bis 40 bar zugeführt und ebenfalls gegen das Kältemittelgemisch des Vorkühlkreislaufes kondensiert. Hierbei kühlt sich das Kältemittelgemisch des PRC-Kältemittelgemischkreislaufes auf eine Temperatur zwischen –35 und –45°C ab und wird über Leitung 21 aus dem Wärmetauscher E1 abgezogen.

Das Kältemittelgemisch des Vorkühlkreislaufes besteht im wesentlichen aus 0 bis 40 Mol-% Ethan 30 bis 50 Mol-% Propan und 20 bis 50 Mol-% Butan. Das teilweise verdampfte Kältemittelgemisch, das erfindungsgemäß als 2-Phasen-Strom vorliegt, wird über Leitung 12 aus dem Wärmetauscher E1 abgezogen und einem Abscheider D1 zugeführt; es weist – wie bereits erwähnt – einen Druck zwischen 1, 2 und 6 bar auf.

Der am Kopf des Abscheider D1 über Leitung 14 abgezogene gasförmige Strom wird in dem Verdichter C1, bei dem es sich, wie auch bei den anderen in der Figur dargestellten Verdichtern, um einen ein- oder mehrstufigen Verdichter handeln kann, auf einen Druck von 6 bis 15 bar verdichtet. Dem Verdichter C1 ist ein Zwischenkühler E5 nachgeschaltet, in dem das Kältemittelgemisch gegen ein geeignetes Kühlmedium, wie beispielsweise Meerwasser, auf eine Temperatur zwischen 10 und 30°C abgekühlt wird.

Der aus dem Abscheider D1 über die Leitung 13 abgezogene Flüssigstrom wird mittels der Pumpe P1 ebenfalls auf einen Druck zwischen 6 und 15 bar gepumpt und mit dem gasförmigen Strom in der Leitung 14 anschließend vereinigt.

Hierbei kann das Zusammenführen der beiden Ströme nach dem Zwischenkühler E5 oder – wie in der Figur mittels der strichpunktiierten Leitung 15 dargestellt – vor dem Zwischenkühler E5 erfolgen.

Der zusammengeführte Strom wird über Leitung 16 einem Zwischendruckabscheider D2 zugeführt. Der am Kopf dieses Abscheiders D2 über Leitung 18 abgezogene gasförmige Strom wird in dem Verdichter C2 auf einen Druck zwischen 15 und 30 bar verdichtet und anschließend in einem Nachkühler E4 wiederum gegen ein beliebiges Kühlmedium auf eine Temperatur zwischen 8 und 30°C abgekühlt.

Die aus dem Abscheider D2 über Leitung 17 abgezogene Flüssigfraktion wird mittels der Pumpe D2, bei der es sich beispielsweise um eine sogenannte Zentrifugalpumpe handeln kann, auf einen Druck zwischen 15 und 30 bar gepumpt und mit dem Strom in der Leitung 18 zusammengeführt.

Der kombinierte Strom wird nunmehr über die Leitung 10 wieder dem Wärmetauscher E1 zugeführt, in diesem gegen sich selbst unterkühlt und über Leitung 11 einem Entspannungsventil a zugeführt. Die nach dem Entspannungsventil a erreichbare Verdampfungstemperatur hängt zum einen von dem Grad der Unterkühlung vor der Entspannung als auch von dem Verdampfungsdruck in einem Temperaturbereich zwischen –38 und –48°C ab.

In der Figur nicht dargestellt sind die in jedem Kreislauf vorzusehenden Sammelbehälter, in denen eine ausreichende Menge des Kältemittelgemisches (zwischen)gespeichert werden kann.

Der Verflüssigungskreislauf, der in dem Wärmetauscher E2 der Verflüssigung des vorgekühlten Erdgasstromes dient, besteht im wesentlichen aus 5 bis 15 Mol-% Methan, 30 bis 90 Mol-% Ethan und/oder Ethylen und 10 bis 30 Mol-% Propan. Gegen dieses Kältemittelgemisch wird der Erdgasstrom im Wärmetauscher E2 auf eine Temperatur zwischen –80 und –100°C abgekühlt und dabei verflüssigt.

Das Kältemittelgemisch des SRC-Kältemittelgemischkreislaufes, das dem Wärmetauscher E2 über Leitung 31 zugeführt wird, wird in diesem gegen das Kältemittelgemisch des Verflüssigungskreislaufes auf eine Temperatur zwischen –80 und –100°C abgekühlt. Das im Wärmetauscher E2 teilweise verdampfte Kältemittelgemisch des Verflüssigungskreislaufes wird über Leitung 23 dem Abscheider D3 zugeführt.

Der am Kopf des Abscheiders D3 über Leitung 25 abgezogene gasförmige Strom wird in dem Verdichter C3 auf einen Druck zwischen 15 und 30 bar komprimiert. In einem Nachkühler E6 wird dieser Strom anschließend auf eine Temperatur zwischen 6 und 30°C gegen ein geeignetes Kühlmedium, wie beispielsweise Meerwasser, abgekühlt.

Der aus dem Abscheider D3 über Leitung 24 abgezogene Flüssigstrom wird mittels der Pumpe P3 ebenfalls auf einen Druck zwischen 15 und 30 bar gepumpt und anschließend nach oder vor dem Nachkühler E6 – dargestellt durch die strichpunktiierte Leitung 26 – wieder mit dem gasförmigen Strom in der Leitung 25 zusammengeführt. Der gemeinsame Strom wird anschließend – wie bereits beschrieben – über Leitung 20 dem Wärmetauscher E1 und anschließend über Leitung 21 dem Wärmetauscher E2 zugeführt.

Das im Wärmetauscher E2 gegen sich selbst unterkühlte Kältemittelgemisch des LRC-Kältemittelgemischkreislaufes wird über Leitung 22 aus dem Wärmetauscher E2 abgezogen und dem Entspannungsventil b zugeführt. Die Verdampfungstemperatur nach der im Ventil erfolgten Joule-

Thompson-Entspannung liegt zwischen –82 und –112°C.

Der nunmehr bereits verflüssigte Erdgasstrom wird über Leitung 3 einem dritten Wärmetauscher E3 zugeführt und in diesem gegen den SRC-Kältemittelgemischkreislauf unterkühlt. Diese Unterkühlung des verflüssigten Erdgasstromes ist zweckmäßig, da nur so nach der Entspannung des verflüssigten Erdgases in einer dem Verflüssigungsprozeß nachgeschalteten Stickstoffentfernungsanlage nicht mehr als die benötigte Menge an Flashgas erzeugt wird.

Das bereits verflüssigte Erdgas wird daher im Wärmetauscher E3 auf eine Temperatur zwischen –150 und –160°C unterkühlt, über Leitung 4 einem Entspannungsventil d zugeführt und in diesem etwa auf Umgebungsdruck entspannt. Anstelle des in der Figur dargestellten Ventiles d kann eine kryogene Flüssigkeitsentspannungsturbine vorgesehen werden. Nach erfolgter Entspannung wird das verflüssigte und unterkühlte Erdgas über Leitung 5 beispielsweise einer Stickstoffentfernungsanlage und/oder einem Speicherbehälter zugeführt.

Das Kältemittelgemisch des SRC-Kreislaufes besteht im wesentlichen aus 0 bis 15 Mol-% Stickstoff, 20 bis 50 Mol-% Methan, 40 bis 70 Mol-% Ethan und 0 bis 10 Mol-% Propan.

Das dem Wärmetauscher E3 über Leitung 32 zugeführte Kältemittelgemisch wird in dem Wärmetauscher E3 gegen sich selbst unterkühlt und anschließend über Leitung 33 dem Entspannungsventil c zugeführt. In diesem wird es einer Joule-Thompson-Entspannung auf einen Druck zwischen 1.2 und 6 bar unterworfen.

Das aus dem Wärmetauscher E3 über Leitung 34 abgezogene, teilweise verdampfte zweiphasige Kältemittelgemisch wird in dem Abscheider D4 in einen gasförmigen Strom, der über Leitung 36 abgezogen wird, und einen flüssigen Strom, der über Leitung 35 abgezogen wird, aufgeteilt.

Der gasförmige Strom wird im Verdichter C4 auf einen Druck zwischen 30 und 60 bar verdichtet und anschließend in einem Nachkühler E7 auf eine Temperatur zwischen 6 und 30°C abgekühlt.

Der über Leitung 35 aus dem Abscheider D4 abgezogene flüssige Strom wird mittels der Pumpe P4 ebenfalls auf einen Druck zwischen 30 und 60 bar gepumpt und anschließend nach oder vor – dargestellt durch die strichpunktiierte Leitung 37 – dem Nachkühler E7 wieder mit dem gasförmigen Strom in der Leitung 36 zusammengeführt. Der Gesamtstrom wird sodann, wie bereits erläutert, über Leitung 30 dem Wärmetauscher E1 zugeführt.

Unter Umständen kann es sinnvoll sein, daß die in der Figur dargestellten Verdichter und Pumpen bei einer Verflüssigungsanlage zweifach vorgesehen sind (beispielsweise 2 \* 50%). Mit der damit gegebenen Redundanz läßt sich auch im Falle einer Störung einer Maschine die Produktion zu wenigstens 50% aufrechterhalten.

Neben dem in der Figur dargestellten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Erfindungsgedanke selbstverständlich auf weitere mögliche Verflüssigungsprozesse übertragbar.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes, insbesondere eines Erdgas-Stromes, durch indirekten Wärmetausch mit wenigstens einem Kältemittelgemischkreislauf, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kältemittelgemisch vor der Verdichtung als 2-Phasen-Strom vorliegt.
2. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasphase des 2-Phasen-Stromes

verdichtet und die Flüssigphase des 2-Phasen-Stromes gepumpt wird und die beiden Ströme anschließend wieder zusammengeführt werden.

3. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Auftrennung des 2-Phasen-Stromes in einen gasförmigen und in einen flüssigen Strom mittels eines Abscheiders und/oder einer Trennkolonne erfolgt.

4. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssiganteil des 2-Phasen-Stromes bis zu 15% beträgt.

5. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der verdichtete, gasförmige Strom abgekühlt und der gepumpte, flüssige Strom dem verdichteten, gasförmigen Strom vor oder nach der Abkühlung zugemischt wird.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

